

Для цитирования: Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 2. С. 157-167

УДК 546.183: 543.51:543.544.45

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.2.006

Хроматомасс-спектрометрическая характеристика триалкилфосфитов

***И.Г. Зенкевич, В.Э. Носова**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Российская Федерация, 198504, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26*

**Адрес для переписки: Зенкевич Игорь Георгиевич, E-mail: izenkevich@yandex.ru*

Поступила в редакцию 17 апреля 2018 г., после исправления – 9 мая 2018 г.

Определены аналитические параметры триалкиловых эфиров фосфористой кислоты $(\text{RO})_3\text{P}$, необходимые для их хроматомасс-спектрометрической идентификации и до настоящего времени недостаточно подробно представленные в существующих базах справочных данных. Они включают стандартные масс-спектры ионизации электронами (ИЭ), статистически обработанный масс-спектр ионных серий гомологического ряда, газохроматографические индексы удерживания на неполярной неподвижной фазе RTX-5 и их гомологические инкременты. Триалкилфосфиты обнаружены непосредственно в составе реакционных смесей алифатических спиртов с трихлоридом фосфора без предварительного препаративного выделения, что потребовало идентификации всех содержащихся в них компонентов. Для предотвращения образования соответствующих диалкилфосфонатов в результате перегруппировки Михаэлиса-Арбузова реакцию проводили в присутствии N,N-диметиланилина для поддержания pH на уровне ~5. Использование таких объединенных хромато-масс-спектрометрических параметров как гомологические инкременты индексов удерживания (i_{RI}) позволяет отличать триалкилфосфиты $(\text{RO})_3\text{P}$ от изобарных диалкилфосфонатов $(\text{RO})_2\text{PHO}$ (соединения обоих рядов относятся к одной и той же гомологической группе $y = 12$). Кроме того, несмотря на отсутствие в масс-спектрах ИЭ триалкилфосфитов сигналов молекулярных ионов, возможно определение их молекулярных масс. Сравнение средних значений i_{RI} как критерия хроматографической полярности соединений разных классов показывает, что по сравнению с диалкилфосфонатами триалкилфосфиты значительно менее полярны. При отсутствии разветвлений в составе алкильных заместителей значения i_{RI} для этих рядов составляют 29 ± 9 и -235 ± 52 , соответственно.

Ключевые слова: Триалкилфосфиты, обнаружение в составе реакционных смесей, масс-спектры ИЭ, газохроматографические индексы удерживания, гомологические инкременты индексов удерживания.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 2, pp. 157-167

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.2.006

Chromato-mass-spectrometric characterization of trialkyl phosphites

***Igor G. Zenkevich, Vlada E. Nosova**

*St. Petersburg State University, Institute of Chemistry
Universitetskii prosp., 26, St. Petersburg 198504, Russian Federation*

**Corresponding author: Igor G. Zenkevich, E-mail: izenkevich@yandex.ru*

Submitted 17 April 2018, received in revised form 09 May 2018

A set of analytical parameters for GC-MS identification of $(\text{RO})_3\text{P}$ phosphorous acid trialkyl esters has been determined. It includes standard electron ionization mass spectra, statistically processed ion series spectrum of homologous series, gas chromatographic retention indices on semi-standard non-polar stationary RTX-5 phase, and homologous increments of retention indices. Trialkyl phosphites have been discovered directly in the reaction mixtures of aliphatic alcohols with phosphorous trichloride and without preparative isolation that required the identification of all the constituents of these mixtures. In order to prevent the formation of corresponding $(\text{RO})_2\text{PHO}$ dialkyl phosphonates in the results of Michaelis-Arbuzov rearrangement, the process was carried out by controlling the pH of the reaction mixture with N,N-dimethyl

aniline additives. Using joint GC-MS parameters as homologous increments of retention indices (i_{RI}) allowed distinguishing the trialkyl phosphates and the isobaric dialkyl phosphonates (both series belong to the same homologous group $y = 12$). Besides that, despite the absence of the signals of molecular ions in mass spectra of trialkyl phosphites, the estimation of their molecular masses became possible. The comparison of the average i_{RI} values as a criterion of chromatographic polarity indicated that trialkyl phosphites are less polar than dialkyl phosphonates. i_{RI} values for homologues of these series without branches in alkyl substituents were -235 ± 52 and 29 ± 9 respectively.

Keywords: Trialkyl phosphites, revealing in reaction mixtures, EI mass spectra, gas chromatographic retention indices, homologous increments of retention indices.

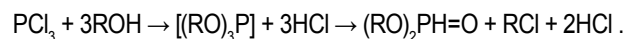
ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение хроматомасс-спектрометрии обусловлено возможностями этого метода при идентификации минорных количеств аналитов в составе сложных смесей в отсутствие образцов сравнения. Повышение надежности решения таких задач предполагает выявление классов или групп органических соединений, недостаточно подробно охарактеризованных необходимыми аналитическими параметрами. Для формулирования таких выводов относительно стандартных масс-спектров с ионизацией электронами (ИЭ) и газохроматографических индексов удерживания на стандартных неполярных фазах можно использовать базу Национального института стандартов и технологий (NIST, США) [1]. Примерами подобных соединений оказались неполные (кислые) эфиры многоосновных органических и неорганических кислот, в том числе моноалкилфталаты [2], диалкилфосфаты [3] и другие. Чаще всего это обусловлено «недооценкой» частоты встречаемости таких аналитов в реальных объектах либо особенностями их синтеза. Масс-спектрометрическую идентификацию кислых эфиров осложняет значительное сходство их масс-спектров с масс-спектрами полных эфиров соответствующих кислот. В таких случаях идентификация возможна с привлечением газохроматографических параметров удерживания (индексов удерживания, RI).

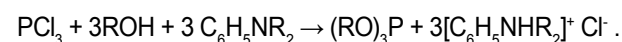
Из различных фосфорсодержащих веществ наиболее подробно охарактеризованы особо токсичные производные алкилфосфоновых кислот [5-7]. Оценка газохроматографических RI таких соединений возможна, в том числе, с использованием аддитивным схем [8-11]. В то же время, справочные данные как для нормальных, так и для кислых эфиров трехосновной фосфористой кислоты H_3PO_3 , как ни удивительно, крайне ограничены. Так, из диалкилфосфонатов [их часто называют диалкилфосфитами, $(C_mH_{2m+1}O)_2PNO$] с $2 \leq n_C \leq 15$ в базе [2] представлены масс-спектры всего восьми гомологов, а значение RI известно лишь для одного из них (диэтилфосфоната). Характеристика таких эфиров составила предмет специальной публикации [4], однако она нуждается в дополнении сведениями о соответствующих изобарных триалкилфосфитах $(C_mH_{2m+1}O)_3P$, для гомологов которых с $3 \leq n_C \leq 15$ в базе [2] представлено восемь масс-спектров и всего три значения RI. Закономерности фраг-

ментации триалкилфосфитов кратко упомянуты в руководствах [12, 13], а спектр ионных серий, рассчитанный по ограниченному числу масс-спектров алкилфосфитов без их подразделения на ди- и тризамещенные, приведен в руководстве [14].

Особенность триалкилфосфитов состоит в деталях их синтеза: взаимодействие трихлорида фосфора (PCl_3) с соответствующими спиртами без контроля pH реакционных смесей приводит исключительно к диалкилфосфонатам [4], что обусловлено протеканием в кислой среде перегруппировки Михаэлиса-Арбузова [15, 16]:



Для того чтобы остановить реакцию на стадии образования триалкилфосфитов $(RO)_3P$ необходимо фиксировать pH реакционных смесей добавками оснований. При этом использование алифатических аминов (например, триэтиламина с $pK_a = 10.7 \pm 0.1$) нежелательно, так как это может привести к гидролизу образующихся эфиров. Допустимо применение более слабых оснований, например диалкилариламинов $C_6H_5NR_2$, в том числе N,N-диметиланилина ($pK_a = 5.1 \pm 0.1$), N,N-диэтиланилина ($pK_a = 6.4 \pm 0.2$) и других [17, 18]. В этом случае реакцию можно записать следующим образом:



Настоящая работа посвящена определению и рассмотрению хроматомасс-спектрометрических характеристик простейших триалкилфосфитов как важного дополнения к соответствующим характеристикам более сложных фосфорсодержащих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие спиртов с трихлоридом фосфора в присутствии N,N-диметиланилина.

Триалкилфосфиты синтезировали взаимодействием 100 мкл алифатических спиртов ROH («ч» или «для хроматографии») со 100 мкл трихлорида фосфора (99 %) в 1.5-2.0 мл хлороформа («ч») в присутствии 450 мкл N,N-диметиланилина, используемого без предварительной очистки. Использовали следующий порядок смешения реагентов: к раствору спирта в хлороформе добавляли N,N-диметиланилин и прикапывали трихлорид фосфора при постоянном перемешивании, что сопровождалось разогревом реакционных смесей и их окрашиванием в желто-

коричневый цвет. После охлаждения реакционные смеси расслаивались; верхний (окрашенный) слой образующихся гетерогенных систем содержал основные количества гидрохлорида диметиланилина и продуктов гидролиза PCl_3 . Для хромато-масс-спектрометрического анализа использовали нижний (прозрачный) слой реакционной смеси, который разбавляли хлороформом в 25–50 раз.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хромато-масс-спектрометре Shimadzu QP 2010 SE с ионизацией электронами, температура интерфейса и источника ионов 200°C (для реакционных смесей, содержащих спирты $\text{C}_7\text{--C}_9$ температуры увеличивали до 250°C). Колонка RTX-5 MS, длина 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Режим анализа: программирование температуры от 50 до 200°C (для реакционных смесей, содержащих спирты $\text{C}_7\text{--C}_9$ верхний предел увеличивали до 250°C) со скоростью 5 град/мин, температура испарителя 180°C , температура детектора 200°C (250°C), газ-носитель гелий, объемная скорость 1.84 мл/мин (линейная скорость 49 см/с), деление потока 1 : 10, объем дозируемых проб 0.5 мкл. Для определения индексов удерживания (RI) в образцы добавляли раствор в гексане смеси реперных n -алканов $\text{C}_8\text{--C}_{12}$, C_{14} , C_{15} и $\text{C}_{18}\text{--C}_{24}$.

Обработка результатов. Все масс-спектры обработаны с вычитанием фоновых сигналов. Для вычисления линейно-логарифмических индексов удерживания и статистической обработки результатов (включая расчет спектра ионных серий) использовали программное обеспечение Microsoft Office Excel 2016 и программу QBasic. Для выявления диалкилфосфонатов в составе реакционных смесей использовали их предварительно зарегистрированные масс-спектры и индексы удерживания [4]; для идентификации не содержащих фосфор компонентов применяли базу данных [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая характеристика состава реакционных смесей. С целью хромато-масс-спектрометрической характеристики триалкилфосфитов их получали известным способом (из трихлорида фосфора и соответствующих спиртов) и идентифицировали непосредственно в составе реакционных смесей без препаративного выделения. Аналогичный подход был использован нами ранее, в частности, для характеристики диалкилфосфонатов [4]. Это удобно для практических целей, но его реализация подразумевает выполнение важнейшего условия: для исключения возможных неопределенностей не только реакция должна быть достаточно специфичной, но и, главное, все компоненты таких смесей должны быть однозначно идентифицированы.

Образование триалкилфосфитов при взаимодействии алифатических спиртов с трихлоридом фосфора возможно только в присутствии оснований для связывания выделяющегося HCl и предотвращения протекания перегруппировки Михаэлиса-Арбузова [15, 16]. В отсутствие оснований триалкилфосфиты $(\text{RO})_3\text{P}$ в составе реакционных смесей полностью отсутствуют [4]. Мы использовали добавки N,N -диметиланилина ($pK_a = 5.1 \pm 0.1$). Несмотря на это, в составе реакционных смесей обнаруживаются некоторые количества диалкилфосфонатов, идентификацию которых проводили по предварительно зарегистрированным масс-спектрам и индексам удерживания [4].

Число триалкилфосфитов, обнаруженных в составе реакционных смесей, как и в случае диалкилфосфонатов [4] превышает число ожидаемых продуктов реакции. Причиной этого оказалось присутствие в используемом в качестве растворителя хлороформе некоторых количеств этанола, что приводит к образованию как смешанных диалкилфосфонатов $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PNO}$, $(\text{RO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PNO}$ и $(\text{RO})_2\text{PNO}$, так и смешанных триалкилфосфитов $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$, $(\text{RO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$, $(\text{RO})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ и $(\text{RO})_3\text{P}$. Добавки этанола необходимы для предотвращения образования фосгена при окислении хлороформа в процессе его хранения [19]. Однако, как и ранее [4], с целью более полной характеристики ряда большим числом гомологов мы не стали исключать подобные продукты из массива полученных данных и в результате вместо 12 соединений (по числу использованных спиртов) рассмотрены масс-спектры и индексы удерживания 33 гомологов.

Из других (ожидаемых) компонентов реакционных смесей $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ с PCl_3 отметим исходные (непрореагировавшие) спирты, следы N -метиланилина (примесь в N,N -диметиланилине), хлоралканы RCl , ацетали $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{CH}(\text{OC}_{n-1}\text{H}_{2n-1})_2$, алкилалканоаты $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{CO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ и, в отдельных случаях, следы триалкилфосфатов $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_3\text{PO}$. Все такие компоненты идентифицированы по их масс-спектрам [1] в сочетании со значениями RI.

В табл. 1 приведены результаты идентификации и аналитические параметры триалкилфосфитов, обнаруженных в 13 реакционных смесях PCl_3 со спиртами $\text{C}_2\text{--C}_9$, включая их индексы удерживания на колонке с неполярной неподвижной фазой RTX-5 MS (по принятой в базе данных [1] классификации из-за наличия 5 % фенильных групп эту фазу относят к типу semi-standard) и масс-спектры ионизации электронами. Для характеристики влияния присутствия в молекуле циклов на хроматографические параметры удерживания в табл. 1 включены данные для циклогексил- и циклогексилэтилфосфитов.

Закономерности масс-спектрометрической (ИЭ) фрагментации триалкилфосфитов. Масс-спектр ионных серий ряда. Закономерности фрагментации триалкилфосфитов $(\text{RO})_3\text{P}$

Таблица 1

Масс-спектры ЭИ и газохроматографические индексы удерживания триалкилфосфитов (RO)₃P (неподвижная фаза RTX-5) в составе реакционных смесей спиртов C₂-C₉ с трихлоридом фосфора в присутствии N,N-диметиланилина

Table 1

EI Mass spectra and GC retention indices of (RO)₃P trialkyl phosphites (RTX-5 stationary phase) in reaction mixtures of C₂-C₉ alcohols with phosphorous trichloride at the presence of N,N-dimethylaniline

R в ROH	RI	Масс-спектр: $m/z \geq 39$ ($I_{\text{отн}} \geq 2\%$)	Идентификация (RI _{справ.})
CH ₃	-	Масс-спектр известен [1]	(688 ± 1) [1]
C ₂ H ₅	925 ± 2	166(40) M, 140(3), 139(57) [M – C ₂ H ₃], 138(5), 122(22), 121(39) [M – C ₂ H ₅ O], 112(2), 111(80) [M – C ₂ H ₃ – C ₂ H ₄], 110(11), 109(20), 106(2), 94(8), 93(38) [M – C ₂ H ₅ O – C ₂ H ₄], 92(5), 91(19), 83(68) [M – C ₂ H ₃ – 2C ₂ H ₄] ° [HP(OH) ₃], 82(97) [HPO(OH) ₂], 81(46) [PO(OH) ₂], 77(2), 76(4), 66(6), 65(100) [HPO(OH)], 48(15), 45(12), 44(2), 43(11)	Триэтилфосфит (922) [1, 6]
C ₃ H ₇	1012 ± 2	180(-) M, 140(4), 139(69) [M – C ₃ H ₅], 138(6), 135(8), 127(2), 125(3), 123(3), 122(2), 121(24) [M – C ₃ H ₇ O], 120(2), 112(2), 111(98) [M – C ₃ H ₅ – C ₂ H ₄], 110(14), 109(8), 105(3), 99(3), 95(2), 94(5), 93(43) [M – C ₃ H ₇ O – C ₂ H ₄], 92(3), 91(9), 83(100) [M – C ₃ H ₅ – 2C ₂ H ₄] ° [HP(OH) ₃], 82(95) [HPO(OH) ₂], 81(20) [PO(OH) ₂], 79(2), 77(3), 70(2), 66(3), 65(86) [HPO(OH)], 58(2), 48(6), 47(12), 45(4), 43(32), 42(10), 41(25), 40(7), 39(5)	Диэтилпропилфосфит
	1097 ± 2	194(0.3) M, 154(2), 153(29) [M – C ₃ H ₅], 149(2), 135(17) [M – C ₃ H ₇ O], 125(3), 123(4), 112(2), 111(93) [M – C ₃ H ₅ – C ₃ H ₆], 110(21), 109(4), 107(5), 105(2), 97(2), 94(2), 93(35) [M – C ₃ H ₇ O – C ₃ H ₆], 92(2), 91(2), 83(100) [M – C ₃ H ₅ – C ₃ H ₆ – C ₂ H ₄] ° [HP(OH) ₃], 82(64) [HPO(OH) ₂], 81(7), 78(2), 77(2), 76(2), 65(53) [HPO(OH)], 48(2), 47(5), 45(2), 44(2), 43(33), 42(5), 41(25), 39(7)	Дипропилэтилфосфит
	1181 ± 3	208(0.2) M, 167(13) [M – C ₃ H ₅], 149(11) [M – C ₃ H ₇ O], 125(25) [M – C ₃ H ₅ – C ₃ H ₆], 124(2), 123(3), 109(5), 107(14) [M – C ₃ H ₇ O – C ₃ H ₆], 96(2), 83(100) [M – C ₃ H ₅ – 2C ₃ H ₆] ° [HP(OH) ₃], 82(36), 65(27), 59(2), 47(2), 44(2), 43(45), 42(5), 41(23), 39(5)	Трипропилфосфит
(CH ₃) ₂ CH	956 ± 2	180(4) M, 152(2), 139(12) [M – C ₃ H ₅], 138(53) [M – C ₃ H ₆], 135(6), 123(2), 122(2), 121(17) [M – C ₃ H ₇ O], 112(4), 111(96) [M – C ₃ H ₅ – C ₂ H ₄], 110(14), 109(5), 105(3), 94(6), 93(43) [M – C ₃ H ₇ O – C ₂ H ₄], 92(5), 91(7), 83(57) [M – C ₃ H ₅ – 2C ₂ H ₄] ° [HP(OH) ₃], 82(100) [HPO(OH) ₂], 81(14), 77(2), 76(3), 66(3), 65(70), 57(2), 51(2), 48(2), 47(12), 45(9), 44(5), 43(23), 42(6), 41(20), 39(7)	Изопропилдиэтилфосфит
	988 ± 2	194(4) M, 153(9), 152(13) [M – C ₃ H ₆], 137(9) [M – C ₃ H ₅ O], 135(10) [M – C ₃ H ₇ O], 125(10), 124(13), 123(4), 111(10), 110(82) [M – 2C ₃ H ₆], 109(6), 108(3), 107(12), 105(3), 94(2), 93(49) [M – C ₃ H ₇ O – C ₃ H ₆], 92(3), 91(4), 83(49) [HP(OH) ₃], 82(100) [HPO(OH) ₂], 81(5), 65(46), 59(5), 47(5), 45(8), 44(2), 43(38), 42(5), 41(20), 40(3), 39(6)	Диизопропилэтилфосфит
	1021 ± 2	208(3) M, 167(5) [M – C ₃ H ₅], 166(4) [M – C ₃ H ₆], 149(8) [M – C ₃ H ₇ O], 125(12) [M – C ₃ H ₅ – C ₃ H ₆], 124(69) [M – 2C ₃ H ₆], 123(5), 108(2), 107(50) [M – C ₃ H ₇ O – C ₃ H ₆], 105(3), 92(2), 82(100) [HPO(OH) ₂], 65(27), 59(2), 44(2), 43(41), 42(3), 41(16), 40(2), 39(3)	Триизопропилфосфит (1015) [1, 7]

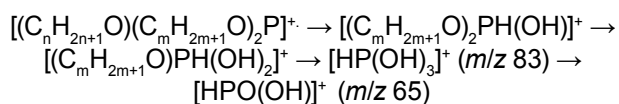
R в ROH	RI	Масс-спектр: $m/z \geq 39$ ($I_{\text{отн}} \geq 2\%$)	Идентификация ($RI_{\text{справ}}$)
CH ₃	-	Масс-спектр известен [1]	(688 ± 1) [1]
C ₄ H ₉	1103 ± 2	194(0.6) M , 149(5), 140(3), 139(78) [M – C ₄ H ₇], 138(23) [M – C ₄ H ₈], 137(2), 122(2), 121(16) [M – C ₄ H ₉ O], 112(2), 111(100) [M – C ₄ H ₈ – C ₂ H ₄], 110(10), 109(4), 94(5), 93(37) [M – C ₄ H ₉ O – C ₂ H ₄], 92(3), 91(4), 83(97) [HP(OH) ₃], 82(60) [HPO(OH) ₂], 81(11), 76(2), 66(2), 65(57), 57(4), 56(8), 55(6), 48(2), 47(5), 45(4), 41(21), 39(4)	Бутилдиэтилфосфит
	1276 ± 4	222(0.3) M , 167(14) [M – C ₄ H ₇], 151(3), 149(7), 139(2), 138(2), 137(2), 121(2), 112(2), 111(100) [M – C ₄ H ₅ – C ₄ H ₈], 110(9), 109(2), 93(18), 83(69) [HP(OH) ₃], 82(19), 81(2), 65(22), 57(21), 56(9), 55(5), 47(2), 43(2), 41(22), 39(4)	Дибутилэтилфосфит
	1444 ± 2	250(0.2) M , 195(7) [M – C ₄ H ₇], 177(4), 139(25) [M – C ₄ H ₇ – C ₄ H ₈], 138(2), 123(4), 121(4), 109(2), 83(100) [HP(OH) ₃], 82(4), 65(5), 57(33), 56(9), 55(4), 41(18), 39(3)	Трибутилфосфит
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	1061 ± 2	194(-) M , 149(4), 140(3), 139(72) [M – C ₄ H ₇], 138(20), 122(2), 121(31), 112(2), 111(100) [M – C ₄ H ₇ – C ₂ H ₄], 110(15), 109(3), 107(4), 106(6), 94(4), 93(36), 92(2), 91(4), 83(70), 82(66), 81(6), 77(3), 76(3), 66(3), 65(61), 58(2), 57(30), 56(7), 55(4), 53(2), 47(4), 45(2), 44(3), 43(9), 42(4), 41(29), 40(3), 39(9)	Изобутилдиэтилфосфит
	1191 ± 4	222(-) M , 167(11) [M – C ₄ H ₇], 151(3), 149(11), 137(3), 123(2), 112(3), 111(100) [M – C ₄ H ₇ – C ₄ H ₈], 110(29), 93(24), 83(60), 82(33), 65(26), 58(3), 57(62), 56(8), 55(5), 47(2), 43(5), 42(2), 41(30), 39(7)	Диизобутилэтилфосфит
	1316 ± 3	250(-) M , 195(6) [M – C ₄ H ₇], 177(6), 139(15) [M – C ₄ H ₇ – C ₄ H ₈], 138(5), 123(9), 121(6), 109(2), 83(100) [M – C ₄ H ₇ – 2C ₄ H ₈], 82(7), 65(4), 58(4), 57(92), 56(9), 55(4), 43(3), 42(2), 41(23), 39(4)	Триизобутилфосфит
C ₅ H ₁₁	1196 ± 3	208(0.3) M , 179(2), 166(3), 163(2), 140(5), 139(100) [M – C ₅ H ₉], 138(16), 122(4), 121(13) [M – C ₅ H ₁₁ O], 111(98) [M – C ₅ H ₉ – C ₂ H ₄], 110(9), 109(3), 94(4), 93(32) [M – C ₅ H ₁₁ O – C ₂ H ₄], 92(2), 91(4), 83(83) [M – C ₅ H ₉ – 2C ₂ H ₄], 82(43) [HPO(OH) ₂], 81(8), 76(2), 71(3), 70(3), 69(3), 65(50), 55(11), 53(2), 47(4), 45(3), 44(2), 43(30), 42(13), 41(20), 39(5)	Пентилдиэтилфосфит
	1460 ± 2	250(0.2) M , 181(11) [M – C ₅ H ₉], 163(3), 151(2), 139(4), 138(2), 112(2), 111(100) [M – C ₅ H ₉ – C ₅ H ₁₀], 110(4), 93(13), 83(45) [M – C ₅ H ₉ – C ₅ H ₁₀ – C ₂ H ₄], 82(9), 71(6), 70(3), 69(2), 65(13), 55(7), 44(2), 43(26), 42(8), 41(12), 39(3)	Дипентилэтилфосфит
	1717 ± 3	292(0.1) M , 223(7) [M – C ₅ H ₉], 205(2), 153(20) [M – C ₅ H ₉ – C ₅ H ₁₀], 135(2), 123(3), 111(5), 83(100) [M – C ₅ H ₉ – 2C ₅ H ₁₀], 82(2), 71(17), 70(4), 69(2), 65(2), 55(6), 44(2), 43(28), 42(6), 41(10), 39(2)	Трипентилфосфит

R в ROH	RI	Масс-спектр: $m/z \geq 39$ ($I_{\text{отн}} \geq 2\%$)	Идентификация ($RI_{\text{справ.}}$)
CH_3	-	Масс-спектр известен [1]	(688 ± 1) [1]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	1156 ± 3	208(<0.1) M , 163(2), 140(4), 139(86) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9$], 138(6), 122(2), 121(16) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$], 112(3), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9 - \text{C}_2\text{H}_4$], 110(9), 109(4), 94(3), 93(17) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4$], 92(2), 91(3), 83(77) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9 - 2\text{C}_2\text{H}_4$], 82(38), 81(7), 76(2), 71(19), 70(9), 69(3), 65(39), 55(13), 48(2), 47(4), 45(3), 43(42), 42(7), 41(18), 39(7)	(2-Метилбутил)диэтилфосфит
	1379 ± 2	250(<0.1) M , 181(8) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9$], 163(3), 112(2), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9 - \text{C}_5\text{H}_{10}$], 110(3), 93(5), 83(35) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9 - \text{C}_5\text{H}_{10} - \text{C}_2\text{H}_4$], 82(6), 71(22), 70(9), 69(2), 65(8), 55(8), 43(34), 42(4), 41(12), 39(3)	бис-(2-Метилбутил)этилфосфит
	1592 ± 3	292(-) M , 223(6) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9$], 205(3), 153(24) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9 - \text{C}_5\text{H}_{10}$], 135(2), 83(100) [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9 - 2\text{C}_5\text{H}_{10}$], 72(4), 71(74), 70(14), 69(3), 55(10), 44(2), 43(49), 42(5), 41(14), 39(3)	трис-(2-Метилбутил)-фосфит
C_6H_{13}	1291 ± 2	222(0.3) M , 177(2), 140(4), 139(100) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}$], 138(8), 122(3), 121(10), 112(3), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C}_2\text{H}_4$], 110(7), 94(3), 93(22), 92(2), 85(2), 83(72) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11} - 2\text{C}_2\text{H}_4$], 82(31), 81(6), 76(2), 69(3), 67(2), 65(37), 57(4), 56(7), 55(9), 47(2), 45(3), 44(3), 43(31), 42(8), 41(23), 40(3), 39(6)	Гексилдиэтилфосфит
	1646 ± 2	278(<0.1) M , 195(9) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}$], 177(2), 139(2), 112(2), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_{12}$], 110(2), 93(9), 85(3), 83(31) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_{12} - \text{C}_2\text{H}_4$], 82(4), 69(2), 65(8), 57(3), 56(4), 55(5), 43(25), 42(4), 41(12), 39(2)	Дигексилэтилфосфит
C_7H_{15}	1387 ± 2	236(-) M , 140(5), 139(97) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13}$], 138(6), 122(2), 121(9) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$], 112(2), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13} - \text{C}_2\text{H}_4$], 110(6), 94(3), 93(22) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4$], 83(65) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13} - 2\text{C}_2\text{H}_4$], 82(25), 81(5), 70(3), 69(2), 68(2), 65(32), 57(12), 56(4), 55(7), 44(2), 43(14), 42(9), 41(22), 40(2), 39(4)	Гептилдиэтилфосфит
	1834 ± 2	306(-) M , 209(7) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13}$], 139(2), 112(3), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13} - \text{C}_7\text{H}_{14}$], 110(2), 93(8), 83(27) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13} - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{C}_2\text{H}_4$], ° [$\text{HP}(\text{OH})_3$], 82(3), 70(3), 69(3), 65(7), 57(14), 56(3), 55(6), 43(11), 42(4), 41(13), 39(2)	Дигептилэтилфосфит
	2269 ± 3	376(-) M , 279(4) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13}$], 181(9) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13} - \text{C}_7\text{H}_{14}$], 111(3), 99(5), 83(100) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{13} - 2\text{C}_7\text{H}_{14}$], 70(3), 69(4), 57(28), 56(3), 55(6), 43(12), 42(3), 41(12)	Тригептилфосфит
C_8H_{17}	1484 ± 2	250(<0.1) M , 140(5), 139(100), 138(6), 122(2), 121(8), 112(3), 111(91), 110(6), 109(2), 94(2), 93(17), 91(2), 83(56), 82(19), 81(4), 71(5), 70(3), 69(6), 67(2), 65(27), 57(8), 56(5), 55(9), 47(2), 45(2), 43(23), 42(8), 41(24), 40(2), 39(4)	Октилдиэтилфосфит
	2025 ± 2	334(<0.1) M , 223(6), 139(2), 112(3), 111(100), 93(7), 83(23), 82(2), 71(6), 70(2), 69(4), 65(5), 57(8), 56(3), 55(5), 43(14), 42(3), 41(12)	Диоктилэтилфосфит
	2546 ± 6	418(-) M , 307(4), 195(8), 113(3), 111(3), 99(2), 83(100), 71(16), 70(3), 69(6), 57(14), 56(3), 55(5), 43(16), 42(3), 41(10)	Триоктилфосфит

R в ROH	RI	Масс-спектр: $m/z \geq 39$ ($I_{\text{отн}} \geq 2\%$)	Идентификация ($RI_{\text{справ}}$)
CH_3	-	Масс-спектр известен [1]	(688 ± 1) [1]
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)$		250(0.2) M , 179(3), 165(3), 151(2), 140(2), 139(60) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15}$], 138(27), 123(2), 121(29), 113(2), 112(4), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15} - \text{C}_2\text{H}_4$], 110(17), 94(4), 93(23), 83(31) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15} - 2\text{C}_2\text{H}_4$], 82(36), 81(6), 71(4), 69(2), 67(2), 65(28), 57(3), 55(3), 44(2), 43(8), 42(3), 41(13), 40(3), 30(2)	(1-Метилгептил)диэтилфосфит
	1859 ± 2 (следы)	334(-) M , 223(3) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15}$], 205(3), 165(3), 151(6), 123(2), 113(3), 112(4), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15} - \text{C}_8\text{H}_{16}$], 110(15), 93(20), 83(20), 82(7), 71(6), 70(8), 69(6), 65(6), 57(12), 56(4), 55(11), 44(2), 43(19), 42(4), 41(15), 39(2)	бис-(1-Метилгептил)-этилфосфит № 1
	1866 ± 2 (следы)	334(-) M , 223(3) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15}$], 205(4), 165(3), 151(5), 137(3), 124(2), 123(3), 113(4), 112(5), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15} - \text{C}_8\text{H}_{16}$], 110(13), 93(17), 84(2), 83(21), 82(10), 71(10), 70(7), 69(5), 65(8), 57(9), 56(5), 55(8), 43(19), 42(6), 41(15), 39(4)	бис-(1-Метилгептил)-этилфосфит № 2
	2290 ± 3 (следы)	418(-) M , 207(2), 195(10) [$\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15} - \text{C}_8\text{H}_{16}$], 177(4), 151(3), 137(5), 123(5), 113(13), 112(6), 110(2), 109(3), 84(2), 83(100) [$\text{HP}(\text{OH})_3$], 82(3), 72(2), 71(23), 70(11), 69(7), 68(2), 58(2), 57(22), 56(6), 55(11), 45(3), 43(22), 42(6), 41(16), 39(3)	трис-(1-Метилгептил)-фосфит
C_9H_{19}	1581 ± 2	264(0.1) M , 140(4), 139(100) [$\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{17}$], 138(5), 121(9), 112(2), 111(78) [$\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{17} - \text{C}_2\text{H}_4$], 110(4), 103(4), 97(2), 93(16), 85(5), 84(2), 83(42) [$\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{17} - 2\text{C}_2\text{H}_4$] ° [$\text{HP}(\text{OH})_3$], 82(14), 81(5), 73(2), 71(6), 70(5), 69(8), 65(25), 57(8), 56(8), 55(9), 54(2), 45(2), 43(23), 42(8), 41(25), 39(4)	Нонилдиэтилфосфит
	2216 ± 4	362(-) M , 237(5) [$\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{17}$], 139(2), 127(2), 112(3), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{17} - \text{C}_9\text{H}_{18}$], 93(7), 85(2), 83(20), 82(2), 71(6), 70(2), 69(4), 65(4), 57(6), 56(3), 55(5), 43(16), 42(3), 41(10)	Динонилэтилфосфит
цикло- C_6H_{11}	1319 ± 2	220(0.8) M , 140(2), 139(33) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9$], 138(40) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{10}$], 121(8), 112(2), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9 - \text{C}_2\text{H}_4$], 110(18), 109(3), 94(4), 93(22), 83(44) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9 - 2\text{C}_2\text{H}_4$], 82(47) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{10} - 2\text{C}_2\text{H}_4$], 81(8), 79(3), 67(10), 65(32), 55(22), 54(5), 53(3), 47(2), 45(2), 43(4), 42(2), 41(24), 39(8)	Циклогексилдиэтилфосфит
	1730 ± 2	274(0.2) M , 193(7) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9$], 192(4), 165(2), 163(3), 137(2), 124(4), 112(3), 111(100) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_{10}$], 110(47) [$\text{M} - 2\text{C}_6\text{H}_{10}$], 93(17), 83(54) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{C}_2\text{H}_4$], 82(29), 81(6), 79(3), 67(13), 65(13), 57(2), 56(2), 55(30), 54(5), 53(2), 43(3), 42(3), 41(25), 39(7)	Дициклогексилэтилфосфит
	2154 ± 3	328(<0.1) M , 247(3) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9$], 165(20) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_{10}$], 164(20), 147(4), 135(2), 99(2), 96(2), 84(2), 83(100) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9 - 2\text{C}_6\text{H}_{10}$] ° [$\text{HP}(\text{OH})_3$], 82(16), 81(4), 79(2), 67(13), 55(24), 54(4), 43(2), 42(2), 41(16), 39(4)	Трициклогексилфосфит

Примечания: * – оценки значений RI в базе [1]; ** – значение RI вычислено экстраполяцией за пределы области, ограниченной реперными *n*-алканами.

аналогичны закономерностям фрагментации диалкилфосфонатов [4] и других алифатических эфиров различных фосфорных кислот. Сигналы молекулярных ионов в масс-спектрах ИЭ не регистрируются за исключением простейших гомологов ($R = CH_3$ и C_2H_5), в молекулярных ионах которых невозможна перегруппировка Мак-Лафферти и ее аналоги [12]. Первой стадией их фрагментации является отщепление алкенильного радикала C_nH_{2n-1} с наибольшим числом атомов углерода ($n > m$) (так называемая двойная перегруппировка водорода [12]), за чем следует двукратная потеря олефиновых фрагментов (C_mH_{2m}):



В результате образуются характеристичные для триалкилфосфатов ионы $[HP(OH)_3]^+$ с $m/z\ 83$, дающие при дальнейшем отщеплении H_2O ионы $[HPO(OH)]^+$ с $m/z\ 65$. Состав таких ионов (отсутствие углерода) объясняет аномально низкую интенсивность их изотопных пиков (менее 1 %). Такие же ионы характеристичны для диалкилфосфонатов, но там они образуются не в три, а в две стадии. Сходные последовательности процессов фрагментации, приводящие к аналогичным ионам, определяют масс-спектрометрические признаки эфиров других кислот фосфора, в том числе фосфатов (ионы $[P(OH)_4]^+$, $m/z\ 99$), тиофосфатов (ионы $[P(SH)(OH)_3]^+$, $m/z\ 115$), дитиофосфатов (ионы $[P(SH)_2(OH)_2]^+$, $m/z\ 131$) и других. Для основных сигналов в масс-спектрах триалкилфосфитов (табл. 1) указано их отнесение. Именно преимущественное образование ионов $[HP(OH)_3]^+$ с $m/z\ 83$ определяет значительное сходство масс-спектров диалкилфосфонатов и триалкилфосфитов.

Масс-спектры ионных серий гомологических рядов представляют собой статистически обработанные (по данным для нескольких гомологов) совокупности 14 чисел $0 \leq I_y \leq 13$, каждое из которых представляет собой суммарную интенсивность сигналов ионов гомологических групп $0 \leq y \leq 13$. Номер гомологической группы равен вычету массового числа по модулю 14: $y = m/z(\text{mod } 14)$ [14]. Каждое из значений I_y дополнено соответствующим стандартным отклонением s_y (указано в подстрочном индексе), так что в результате для триалкилфосфитов получаем следующую последовательность чисел:

$4_4, 13_{10}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 11_8, 6_6, 4_4, 10_{10}, 52_{17}$.

Масс-спектр ионных серий удовлетворяет условию нормировки $\Sigma(I_y) = 100$, а по значению $\Sigma(s_y) = 59$ триалкилфосфиты могут быть отнесены к гомологическим рядам с низкой воспроизводимостью этих характеристик [14]. Этот факт объективно отражает заметные вариации фрагментации триалкилфосфитов в зависимости от структуры алкильных радикалов. Так, например, если хотя бы

один из них $R = \text{изо-}C_3H_7$, то максимальным сигналом масс-спектров вместо сигнала с $m/z\ 83$ становится пик с $m/z\ 82$.

Использование масс-спектров ионных серий позволяет проводить групповую идентификацию (отнесение к соответствующим гомологическим рядам) еще не охарактеризованных гомологов этих рядов [14].

Хроматографические и хромато-масс-спектрометрические параметры триалкилфосфитов. Гомологические инкременты индексов удерживания. По определению основных систем индексов удерживания изменение состава молекул на гомологическую разность CH_2 должно приводить к соответствующим изменениям значений RI приблизительно на 100 ед. индекса. Эта закономерность неплохо соблюдается для диалкилфосфонатов: разности RI гомологов $(C_{n+1}H_{2n+3}O)_2PHO$ и $(C_nH_{2n+1}O)_2PHO$ составляют 185–210 ед. индекса [4]. Однако для триалкилфосфитов соответствующие разности заметно меньше 300 и составляют 237 (Et – Me), 256 (Pr – Et), 263 (Bu – Pr), 269 (C_5H_{11} – Bu), 2×278 (C_7H_{15} – C_5H_{11}) и 275 (C_8H_{17} – C_7H_{15}).

Триалкилфосфиты, в отличие от несимметричных диалкилфосфонатов, не имеют хирального центра на атоме фосфора [4], поэтому диастереомеры с идентичными масс-спектрами обнаруживаются только при наличии более двух хиральных центров в алкильных заместителях, например, в бис-(1-метилгептил)этилфосфите. Разность RI диастереомеров в этом случае составляет 7 ед. индекса, что сравнимо, например, с ее значением для (1-метилгептил)этилфосфоната (11 ед. индекса) [4].

Важность привлечения газохроматографических параметров удерживания для хромато-масс-спектрометрической идентификации состоит в возможности вычисления и использования объединенных хроматомасс-спектрометрических параметров. Для этого масс-спектрометрические и хроматографические характеристики должны быть представлены в единой шкале, например в форме гомологических инкрементов индексов удерживания [14, 20]:

$$i_{RI} = RI - 100x, \quad (1)$$

где $x = \text{int}(M/14)$, int – функция, обозначающая целую часть числа (эквивалентно записи $M = 14x + y$), y – номер гомологической группы соединения, $y \in M(\text{mod } 14)$ [14].

Для n -алканов величины i_{RI} по определению равны нулю, для изоалканов $i_{RI} < 0$, а для лучше удерживаемых (более полярных) по сравнению с алканами соединений $i_{RI} > 0$. Значения i_{RI} триалкилфосфитов приведены в табл. 2.

Гомологические инкременты индексов удерживания зависят как от химической природы аналитов (гомологического ряда), так и от суммарного числа разветвлений углеродного скелета молекул гомологов. Продолжая сравнение триалкил-

Таблица 2

Гомологические инкременты индексов удерживания триалкилфосфитов (RO)₃P

Table 2

Homologous increments of retention indices of (RO)₃P trialkyl phosphites

(RO) ₃ в триалкилфосфите	M	RI	<i>i</i> _{RI}	Суммарное число разветвлений углеродного скелета
(CH ₃ O) ₃	124	688	-122	0
(C ₂ H ₅ O) ₃	166	925	-175	0
(C ₃ H ₇ O)(C ₂ H ₅ O) ₂	180	1012	-188	0
(C ₃ H ₇ O) ₂ (C ₂ H ₅ O)	194	1097	-203	0
(C ₃ H ₇ O) ₃	208	1181	-219	0
[(CH ₃) ₂ CHO](C ₂ H ₅ O) ₂	180	956	-244	1
[(CH ₃) ₂ CHO] ₂ (C ₂ H ₅ O)	194	988	-312	2
[CH ₃] ₂ CHO] ₃	208	1012	-388	3
(C ₄ H ₉ O)(C ₂ H ₅ O) ₂	194	1103	-197	0
(C ₄ H ₉ O) ₂ (C ₂ H ₅ O)	222	1276	-224	0
(C ₄ H ₉ O) ₃	250	1444	-256	0
[(CH ₃) ₂ CHCH ₂ O](C ₂ H ₅ O) ₂	194	1061	-249	1
[(CH ₃) ₂ CHCH ₂ O] ₂ (C ₂ H ₅ O)	222	1191	-309	2
[(CH ₃) ₂ CHCH ₂ O] ₃	250	1316	-384	3
(C ₅ H ₁₁ O)(C ₂ H ₅ O) ₂	208	1196	-204	0
(C ₅ H ₁₁ O) ₂ (C ₂ H ₅ O)	250	1460	-240	0
(C ₅ H ₁₁ O) ₃	292	1717	-283	0
[C ₂ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂ O](C ₂ H ₅ O) ₂	208	1156	-244	1
[C ₂ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂ O] ₂ (C ₂ H ₅ O)	250	1376	-324	2
[C ₂ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂ O] ₃	292	1592	-408	3
(C ₆ H ₁₃ O)(C ₂ H ₅ O) ₂	222	1291	-209	0
(C ₆ H ₁₃ O) ₂ (C ₂ H ₅ O)	278	1646	-254	0
(C ₇ H ₁₅ O)(C ₂ H ₅ O) ₂	236	1387	-213	0
(C ₇ H ₁₅ O) ₂ (C ₂ H ₅ O)	306	1834	-266	0
(C ₇ H ₁₅ O) ₃	376	2269	-331	0
(C ₈ H ₁₇ O)(C ₂ H ₅ O) ₂	250	1484	-216	0
(C ₈ H ₁₇ O) ₂ (C ₂ H ₅ O)	334	2025	-275	0
(C ₈ H ₁₇ O) ₃	418	2547	-353	0
[C ₆ H ₁₃ (CH ₃)CHO](C ₂ H ₅ O) ₂	250	1405	-295	1
[C ₆ H ₁₃ (CH ₃)CHO] ₂ (C ₂ H ₅ O)	334	1859*	-441*	2
		1866*	-434*	2
[C ₆ H ₁₃ (CH ₃)CHO] ₃	418	2290	-610	3
(C ₉ H ₁₉ O)(C ₂ H ₅ O) ₂	264	1581	-219	0
(C ₉ H ₁₉ O) ₂ (C ₂ H ₅ O)	362	2216	-284	0
(цикло-C ₆ H ₁₁ O)(C ₂ H ₅ O) ₂	220	1319	-181	1 цикл
(цикло-C ₆ H ₁₁ O) ₂ (C ₂ H ₅ O)	274	1730	-170	2 цикла
(цикло-C ₆ H ₁₁ O) ₃	328	2154	-146	3 цикла

Примечание: * – для двух диастереомеров.

Таблица 3

Средние значения гомологических инкрементов индексов удерживания триалкилфосфитов (RO)₃P в зависимости от числа разветвлений углеродного скелета молекул

Table 3

Average values of homologous increments of retention indices of trialkyl phosphites depending on the number of carbon skeleton branching

Диалкилфосфонаты (RO) ₂ PHO [4]		Триалкилфосфиты (RO) ₃ P	
Число разветвлений углеродного скелета	Среднее значение <i>i</i> _{RI} ± стандартное отклонение	Число разветвлений углеродного скелета	Среднее значение <i>i</i> _{RI} ± стандартное отклонение
Нет	29 ± 9	Нет	-235 ± 52
1	-4 ± 10	1	-258 ± 25
2	-61 ± 14	2	-364 ± 67
1 цикл	+75*	3	-448 ± 108
2 цикла	+129*	1-3 цикла**	-166 ± 18

Примечания: * – недостаточно данных для усреднения; ** – нет существенных различий в зависимости от числа циклов в молекуле.

фосфитов и ранее охарактеризованных диалкилфосфонатов [4], следует отметить значительные различия соответствующих им величин *i*_{RI}, представленных в табл. 3.

Обращают на себя внимание существенно большие (в среднем, в шесть раз) стандартные отклонения величин *i*_{RI} для триалкилфосфитов, чем для диалкилфосфонатов [4], что несколько снижает информативность и однозначность получаемых с их использованием результатов идентификации. Сравнение самих величин *i*_{RI} подтверждает принципиально различное газохроматографическое поведение триалкилфосфитов: при равных с диалкилфосфонатами молекулярных массах (оба гомологических ряда относятся к одной и той же гомологической группе *y* = 12) их индексы удерживания меньше на 250-300 единиц. Столь значительные отрицательные значения *i*_{RI} свидетельствуют о низкой хроматографической полярности триалкилфосфитов.

Отсутствие в масс-спектрах ИЭ триалкилфосфитов сигналов молекулярных ионов делает невозможным непосредственное вычисление значений *i*_{RI} по экспериментальным данным, но не препятствует оценке их молекулярных масс (*M*) на основании газохроматографических индексов удерживания. Подстановка выражения *M* = 14*x* + *y* [точнее, *x* = (*M* – *y*)/14] в уравнение (1) и решение полученного уравнения относительно *M* приводит к следующему соотношению:

$$M \gg 0.14(RI - i_{RI}) + y. \quad (2)$$

Поскольку триалкилфосфиты относятся к гомологической группе *y* = 12, то общее соотношение

Таблица 4

Результаты оценки молекулярных масс (M) некоторых три- n -алкилфосфитов по значениям их газохроматографических индексов удерживания

Table 4

Results of the evaluation of molecular masses (M) for some tri- n -alkyl phosphites using their gas chromatographic retention indices

$(\text{RO})_3\text{P}$	RI	M	Вычис- ленное значе- ние M (уравне- ние 3)	Резуль- тат окру- гления до M° $12(\text{mod}14)$
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$	1097	208	198	194*
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$	1103	194	199	194
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$	1460	250	249	250
$(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$	1834	306	302	306

Примечание: * – ошибочно опознана молекулярная масса предыдущего гомолога.

(2) для соединений этого ряда можно преобразовать к следующему виду:

$$M \gg 0.14(\text{RI} - i_{\text{RI}}) + 12. \quad (3)$$

Исходя из величины стандартного отклонения s_{RI} ожидаемая точность оценок величин M составляет $0.14 \times 52 \gg 7$ Да. Для иллюстрации возможностей оценки M три- n -алкилфосфитов используем среднее значение $i_{\text{RI}} \pm s_{\text{RI}} = -235 \pm 52$ и (выборочно) данные табл. 2. Представленные в табл. 4 результаты для пяти гомологов показывают, что непосредственно вычисленные значения M отличаются от истинных на 1-17 Да (в среднем на ожидаемые ± 7 Да). Однако при этом необходимо учитывать специфическое дополнительное округление данных не до ближайшего целого числа, а до ближайшего значения M , сравнимого с 12 по модулю 14, или, в символической теории вычетов, $M^\circ 12(\text{mod}14)$. При соблюдении этого условия большинство оценок M триалкилфосфитов правильны, и лишь в отдельных случаях ошибочно опознаются значения M предыдущих или последующих гомологов.

Если в молекуле присутствуют разветвленные алкильные фрагменты, то вместо величины $i_{\text{RI}} \pm s_{\text{RI}} = -235 \pm 52$ необходимо использовать иные средние значения гомологических инкрементов. При интерпретации результатов хромато-масс-спектрометрического анализа неизвестных соединений выявление возможных разветвлений углеродного скелета эквивалентно необходимости проверки нескольких альтернативных гипотез, что является стандартным подходом в масс-спектрометрии.

Таким образом, совместное рассмотрение масс-спектров и газохроматографических индексов удерживания позволяет выявлять гомологи недостаточно подробно охарактеризованного до настоящего времени ряда триалкилфосфитов непосредственно (без препаративного выделения) в реакционных

смесях алифатических спиртов с трихлоридом фосфора и надежно отличать их от соответствующих диалкилфосфонатов, относящихся к той же гомологической группе $y = 12$. Использование таких объединенных хромато-масс-спектрометрических параметров как гомологические инкременты индексов удерживания информативно при определении молекулярных масс триалкилфосфитов, не дающих в масс-спектрах ИЭ сигналов молекулярных ионов. На основании этих же параметров сделан вывод о существенно меньшей хроматографической полярности триалкилфосфитов по сравнению с диалкилфосфонатами. Именно сочетание молекулярных масс аналитов (масс-спектрометрическая характеристика) с газохроматографическими параметрами удерживания в форме гомологических инкрементов индексов удерживания i_{RI} является простейшим способом характеристики их полярности. Более сложный критерий рассмотрен в работе [21].

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00151а) с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению «Химия» при Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы благодарят сотрудников центра за содействие.

Acknowledgements

Current work was carried out under RFBR financial support (grant № 18-03-00151a) and with the use of "Chemistry" Resource Educational Center equipment at the Chemistry Institute of St. Petersburg State University. The authors are grateful for staff of this Center for assistance.

ЛИТЕРАТУРА

1. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: март 2018 г.).
2. Зенкевич И.Г., Фахретдинова Л.Н. Хроматографическая и хромато-спектральная характеристика моноэфиров дикарбоновых кислот // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71, № 12. С. 1296-1307.
3. Зенкевич И.Г., Носова В.Э. Ограничения газохроматографического анализа соединений с активными атомами водорода. Диалкилфосфаты // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 4. С. 307-313.
4. Зенкевич И.Г., Носова В.Э. Хромато-масс-спектрометрическая характеристика диалкилфосфитов // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 00. С. 000-000 (в печати).
5. Kostianen O. Screening of Chemicals Related to the Chemical Weapon Convention // Encyclopedia of Analytical Chemistry. Ed. R.A. Meyers. Chichester: J. Wiley & Sons, 2000. P. 963-979.
6. Tsunoda N. The sarin incidents in Japan and mass spectrometry // J. Mass Spectrom. Soc. Japan. 2005. Vol. 53, № 3. P. 157-163.

7. Mesilaakso M. Chemical Weapons Convention, Chemical Analysis: Sample Collection, Preparation and Analytical Methods. Chichester: J. Wiley & Sons, 2005. 476 p.
8. Определение структурных характеристик О-алкил-S-2-(N,N-диметилалкиламино)этилалкилтиофосфонатов по масс-спектрам электронной ионизации / А.Г. Терентьев А.Г. [и др.] // Масс-спектрометрия. 2015. Т. 12, № 4. С. 259-267.
9. Групповая идентификация О-алкилалкилтиофосфонатов по масс-спектрам электронной ионизации на основе обобщенных спектральных образов таксономических групп / Ю.В. Морозик [и др.] // Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14, № 3. С. 209-216.
10. Определение структуры алкильных радикалов в рядах высокотоксичных фосфорорганических соединений с использованием баз данных масс-спектров и библиотечного поиска / А.В. Дудкин [и др.] // Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14, № 4. С. 259-265.
11. Вычисление газохроматографических индексов удерживания О-алкилметилфторфосфонатов и О,О-диалкилметилфосфонатов с использованием аддитивных схем / А.К. Жохов [и др.] // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 6. С. 530-535.
12. Hamming M.C., Foster N.G. Interpretation of mass spectra of organic compounds. New York: Academic Press, 1979. 694 p.
13. Sparkman O.D., Penton Z., Kitson F.G. Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide // New York: Acad. Press, 2011. 632 p.
14. Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
15. Bhattacharya A.K., Thyagarahan G. Michaelis-Arbuzov rearrangement // Chem. Rev. 1981. V. 81, № 4. P. 415-430.
16. Lewis acid-mediated Michaelis-Arbuzov reaction at room temperature: a facile preparation of arylmethyl/heteroarylmethyl phosphonates / G.G. Rajeshwaran [et al.] // Org. Lett. 2011. V. 13, № 6. P. 1270-1273.
17. Ford-Moore A.H., Perry B.H. Triethyl phosphite // Org. Synthesis. 1951. Vol. 31. P. 111; 1963. Collect. Vol. 4. P. 4.
18. Huyser E.S., Dieter J.A. Synthesis and acetolysis of mixed trialkyl phosphites // J. Org. Chem. 1968. V. 33, № 11. P. 4205-4210.
19. Turk E. Phosgene from chloroform // Chem. Eng. News. 1998. V. 76, № 9. P. 6.
20. Зенкевич И.Г. Особенности использования дифференциальных характеристик органических соединений для их групповой идентификации // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 4. С. 665-676.
21. Heberger K., Zenkevich I.G. Comparison of physicochemical and gas chromatographic polarity measures for simple organic compounds // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 2895-2902.
4. Zenkevich I.G., Nosova V.E. [Chromato-mass spectrometric characteristics of dialkyl phosphites]. *J. Analyt. Chem.*, 2018, vol. 73, no. 00, pp. 000-000 (in press).
5. Kostianen O. *Screening of Chemicals Related to the Chemical Weapon Convention*. In Encyclopedia of Analytical Chemistry. Ed. R.A. Meyers. Chichester: J. Wiley & Sons, 2000, pp. 963-979.
6. Tsunoda N. The sarin incidents in Japan and mass spectrometry. *J. Mass Spectrom. Soc. Japan.*, 2005, vol. 53, no. 3, pp. 157-163.
7. Mesilaakso M. *Chemical Weapons Convention, Chemical Analysis: Sample Collection, Preparation and Analytical Methods*. Chichester: J. Wiley & Sons, 2005. 476 p.
8. Terentyev A.G., Morozik Yu.N., Pybal'chenko I.V., Dudkin A.V., Smirnov A.O., Galyaev G.V. Determination of the structural features of O-alkyl-S-2-(N,N-dialkylamino)ethyl alkyl thiophosphonates from their electron ionization mass spectra. *J. Analyt. Chem.*, 2016, vol. 71, no. 13, pp. 1266-1274. doi: 10.1134/S1061934816130104
9. Morozik Yu.V., Dudkin A.V., Rybal'chenko I.V., Naumov A.R. [Group identification of O-alkyl thionephosphonates using mass spectra of electron ionization and generalized spectral images of taxonomic groups]. *Mass Spectrometriia* [Mass Spectrometry], 2017. vol. 14, no. 3, pp. 209-216 (In Russian).
10. Dudkin A.V., Morozik Yu.I., Rybal'chenko I.V., Terent'ev A.G. Determination of structures of alkyl fragments in rows of highly toxic phosphororganic compounds using mass spectra databases and library search // *Mass Spectrometriia* [Mass Spectrometry], 2017, vol. 17, no. 4, pp. 259-265 (In Russian).
11. Zhokhov A.K., Belousov E.B., Fomenko P.V., Loskutov A.Yu., Zenkevich I.G. [Precalculation of gas chromatographic retention indices of 2-alkyl methylfluorophosphonates using additive schemes]. *Zh. Analiticheskoi khimii* [*J. Anal. Chem.*], 2017, vol. 72, no. 6, pp. 530-535 (In Russian).
12. Hamming M.C., Foster N.G. *Interpretation of mass spectra of organic compounds*. New York: Academic Press. 1979. 694 p.
13. Sparkman O.D., Penton Z., Kitson F.G. *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide*. New York: Acad. Press, 2011. 632 p.
14. Zenkevich I.G., Ioffe B.V. *Interpretatsiya mass-spektrov organicheskikh soedinenii* [Interpretation of mass spectra of organic compounds]. Leningrad: Khimia Publ., 1986. 176 p. (In Russian).
15. Bhattacharya A.K., Thyagarahan G. Michaelis-Arbuzov rearrangement. *Chem. Rev.* 1981, vol. 81, no. 4, pp. 415-430.
16. Rajeshwaran G.G., Nandakumar M., Sureshbabu R., Mohanakrishnan A.K. Lewis acid-mediated Michaelis-Arbuzov reaction at room temperature: a facile preparation of arylmethyl/heteroarylmethyl phosphonates. *Org. Lett.* 2011, vol. 13, no. 6, pp. 1270-1273.
17. Ford-Moore A.H., Perry B.H. Triethyl phosphite. *Org. Synthesis*, 1951, vol. 31, p. 111; 1963, Collect. vol. 4, p. 4.
18. Huyser E.S., Dieter J.A. Synthesis and acetolysis of mixed trialkyl phosphites. *J. Org. Chem.* 1968, vol. 33, no. 11, pp. 4205-4210.
19. Turk E. Phosgene from chloroform. *Chem. Eng. News*, 1998, vol. 76, no. 9, p. 6.
20. Zenkevich I.G. [Specificities of using differential characteristics of organic compounds for their group identification]. *Zh. obshchei khimii* [*J. Gen. Chem.*], 2017, vol. 87, no. 4, pp. 795-804. doi: 10.1134/S1070363217040211 (In Russian).
21. Heberger K., Zenkevich I.G. Comparison of physicochemical and gas chromatographic polarity measures for simple organic compounds. *J. Chromatogr. A.*, 2010, vol. 1217, pp. 2895-2902. doi: 10.1016/j.chroma.2010.02.037.

REFERENCES

1. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (Accessed: March 2018).
2. Zenkevich I.G., Fakhretdinova L.N. [Chromatographic and chromato-spectral characteristic of dicarboxylic acid monoesters]. *J. Analyt. Chem.*, 2016, vol. 71, no. 12, pp. 1204-1214. doi: 10.1134/S106193481612011X.
3. Zenkevich I.G., Nosova V.E. [Restrictions of gas chromatographic analysis of compounds with active hydrogen atoms. Dialkyl phosphates]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no 4, pp. 307-313. (In Russian). doi: 10.15826/analitika.2016.20.4.007.